

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-218508

(43)Date of publication of application : 19.08.1997

(51)Int.Cl. G03F 7/004
C03C 3/089
C03C 8/02
C03C 8/14
G02F 1/1333
H05K 1/09

(21)Application number : 08-022794

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 08.02.1996

(72)Inventor : SANADA JUNJI
IGUCHI YUICHIRO
MASAKI YOSHIKI

(54) PHOTSENSITIVE PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit the gelation of photosensitive paste and to contrive stable use and high precision patterning by incorporating a compd. having a benzotriazole structure into the photosensitive paste contg. inorg. fine particles and an org. component contg. a photosensitive compd. as essential components.

SOLUTION: A photosensitive org. component and a compd. having a benzotriazole structure are dissolved under heating to 80° C, inorg. fine particles are added and they are kneaded to prepare the objective photosensitive paste. The inorg. fine particles are previously coated with a gelation inhibitor. The top of a soda glass substrate is coated three times with the paste by screen printing so that 100 μ m thickness is attained. After drying at 80° C for 30min, the resultant coating film is exposed through a mask and developed by immersion in a 1% aq. soln. of monoethanolamine. The glass substrate is then dried and fired at 580° C for 1hr.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 1 8 5 0 8

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 1	G 0 3 F	7/004 5 0 1
C 0 3 C	3/089		C 0 3 C	3/089
	8/02			8/02
	8/14			8/14
G 0 2 F	1/1333		G 0 2 F	1/1333
審査請求	未請求	請求項の数 1 1	O L	(全 1 1 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-22794

(22) 出願日 平成8年(1996)2月8日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 真多 淳二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 井口 雄一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 正木 孝樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 感光性ペースト

(57) 【要約】

【課題】 高アスペクト比かつ高精度のパターン加工を可能にする感光性ペーストを安定して提供する。

【解決手段】 無機微粒子と感光性有機成分とアゾール構造を持つ化合物を含むことを特徴とする感光性ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】無機微粒子と感光性有機成分とアゾール構造を持つ化合物を含むことを特徴とする感光性ペースト。

【請求項 2】無機微粒子の 50 重量%以上にガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 3】ガラス微粒子として、ガラス転移温度 (T_g) が 400~550℃のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項 2 の感光性ペースト。

【請求項 4】ガラス微粒子として、酸化ビスマスもしくは酸化鉛を 5~50 重量%含有するガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項 2 の感光性ペースト。

【請求項 5】ガラス微粒子が、酸化物換算表記で

SiO ₂	3~60 重量%
BaO	0~25 重量%
B ₂ O ₃	5~40 重量%
Bi ₂ O ₃	5~50 重量%
ZnO	2~40 重量%
Al ₂ O ₃	0~10 重量%

の成分を含有するガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項 2 の感光性ペースト。

【請求項 6】ガラス微粒子として、球形率 80 個数%以上のガラス微粒子を 50 重量%以上用いることを特徴とする請求項 2 の感光性ペースト。

【請求項 7】アゾール構造を持つ化合物で処理した無機微粒子を用いることを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 8】アゾール構造を持つ化合物として、ベンゾトリアゾールを用いることを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 9】プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイの隔壁形成に用いることを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 10】紫外線吸光剤を 0.05~5 重量%含有することを特徴とする請求項 1 の感光性ペースト。

【請求項 11】ベンゾトリアゾールで表面処理を行ったガラス粉末を 50 重量%以上含むことを特徴とするプラズマディスプレイの隔壁形成用感光性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な感光性ペーストに関する。

【0002】本発明の感光性ペーストは、ディスプレイ、回路材料等のパターン加工に用いられる。

【0003】

【従来の技術】近年、回路材料やディスプレイにおいて、小型・高精細化が進んでおり、それに伴って、パターン加工技術も技術向上が望まれている。特に、コンピュータの CPU 等に用いるグリーンシートやプラズマ

ディスプレイパネルの隔壁形成には、高精度であることと共に、高アスペクト比のパターン加工が可能な材料が望まれている。

【0004】従来、無機材料のパターン加工を行う場合、無機粉末と有機バインダーからなるペーストによるスクリーン印刷が多く用いられている。しかしながらスクリーン印刷は精度の高いパターンが形成できないという欠点があった。

【0005】この問題を改良する方法として、特開平 1-296534 号公報、特開平 2-165538 号公報、特開平 5-342992 号公報では、感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ技術に形成する方法が提案されている。しかしながら、感光性ペーストの感度や解像度が低いために高アスペクト比、高精細の隔壁が得られないために、例えば 80 μ m を越えるような厚みのものをパターン加工する場合、複数回の加工工程（スクリーン印刷・露光・現像）を必要とするため、工程が長くなる欠点があった。

【0006】また、特開平 2-165538 号公報では、感光性ペーストを転写紙上にコーティングした後、転写フィルムをガラス基板上に転写して隔壁を形成する方法が、特開平 3-57138 号公報では、フォトレジスト層の溝に誘電体ペーストを充填して隔壁を形成する方法がそれぞれ提案されている。また特開平 4-109536 号公報では、感光性有機フィルムを用いて隔壁を形成する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、転写フィルムやフォトレジストあるいは有機フィルムを必要とするために工程が増えるという問題点があった。また、高精細度や高アスペクト比を有する隔壁を得るには至っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは高アスペクト比かつ高精度のパターン加工性を可能にする感光性ペーストを鋭意検討したが、用いる無機微粒子の種類によっては有機成分と反応することによって、ゲル化が進行し、ペーストが増粘によって使用できなくなる場合がある。

【0008】本発明は、このような感光性ペーストのゲル化を抑制し、安定に使用でき、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工性を可能にする感光性ペーストを得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、無機微粒子と感光性化合物を含む有機成分を必須成分とする感光性ペースト中にベンゾトリアゾール構造を持つ化合物を導入することを特徴とする感光性ペーストにより達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いるアゾール構造を持つ化合物とは、ピロール構造、イミダゾール構造、ピラ

ゾール構造、トリアゾール構造等のアゾール構造を有する化合物で、具体的には、ベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、インドール、もしくはこれらのベンゼン環部分にメチル基、カルボキシル基、クロロ基などの置換基を有する化合物、また1, 2, 4-トリアゾールなどがあるが、特にベンゾトリアゾールを用いることが好ましい。

【0011】これらの化合物を用いる場合、ガラス微粒子の0.01~5重量%程度用いることが好ましい。より好ましくは、ガラス微粒子の0.05~1重量%である。

【0012】さらに、ゲル化防止剤の混入の仕方については、ペースト作成時に添加しても効果があるが、予めガラス微粒子表面上にコーティングしておく、より一層の効果が認められる。コーティングは、ゲル化防止剤溶液にガラス微粒子を浸漬させ、溶媒をとばすことで得られる。溶媒としては酢酸メチル、酢酸エチル、メタノール、エタノールを用い、20~30℃で風乾することが望ましい。その後70~90℃で12時間以上加熱処理を施すとより好ましい。

【0013】本発明の隔壁形成用感光性ペーストは上記のゲル化防止剤で表面処理したガラス粉末を50重量%以上含むことが好ましい。

【0014】本発明に用いる無機微粒子とは、一般的に電子材料に用いられる、ガラスや金属（金、白金、銀、銅、ニッケル、アルミ、パラジウム、タングステン、酸化ルテニウム等）の微粒子であり、本発明において特に有用となるのは、ガラス微粒子である。無機微粒子の50重量%以上にガラス微粒子を用いることが好ましい。

【0015】ガラス微粒子としては、公知のものであれば、特に限定はないが、酸化ビスマスもしくは酸化鉛を5~50重量%含むガラス微粒子の場合、加工性に優れる。

【0016】酸化ビスマスを含むガラス組成として、酸化物換算表で

SiO ₂	3~60重量%
BaO	0~25重量%
Al ₂ O ₃	0~10重量%
B ₂ O ₃	5~40重量%
Bi ₂ O ₃	5~50重量%
ZnO	2~40重量%

の組成範囲からなるものを90重量%以上含有することが好ましい。

【0017】また、ガラス粉末中に、Li₂O、CaO、TiO₂、ZrO₂などを含有することができ、その量は0~20重量%であることが好ましい。また、Na₂O、K₂O、Y₂O₃などの酸化物金属をあまり含まないことが好ましい。微量含有した場合にも5重量%以下であることが好ましい。

特開平9-218508

【0019】B₂O₃ 60重量%以下にすることによって、電気絶縁性の範囲で配合することができ、また、40重量%未満ではガラスペーストが基板上に焼付けする時に、焼付け温度を制御するの、果が少ない。50重量%を越えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなる。

【0020】Bi₂O₃もしくはPbO 40重量%の範囲で配合することによって、電気絶縁性の範囲で配合することができ、また、40重量%未満ではガラスペーストが基板上に焼付けする時に、焼付け温度を制御するの、果が少ない。50重量%を越えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなる。

【0021】ZnOは2~40重量%の範囲で配合することが好ましい。40重量%を越えると、ガラス基板上に焼付けする温度が低くなり過ぎて制御できなくなり、また絶縁抵抗が低くなるので好ましくない。

【0022】上記において使用されるガラス粉末粒子径は、作製しようとするパターン形状を考慮して選ばれ、50重量%粒子径が0.1~10μmが好ましい。

【0023】また、発明者らは、ガラス微粒子として、形状が球状であるガラス微粒子を用いることによって、高アスペクト比のパターンニングが可能であることを見いだした。

【0024】この場合に用いるガラス微粒子としては、50重量%粒子径が1.0~7μm、10重量%粒子径が0.4~2μm、90重量%粒子径が4~10μm、比表面積0.2~3.0m²/gのガラス微粒子が適している。さらに、球形率80個数%以上のガラス微粒子を50重量%以上用いることが好ましい。

【0025】ガラス基板上にパターン加工を行う場合に用いるガラス微粒子のガラス転移温度(T_g)は、350~470℃であるのが好ましい。

【0026】本発明において使用される感光性有機成分とは、ペースト中の感光性を有する化合物を含む有機成分（ペーストから無機成分を除いた部分）のことである。

【0027】感光性有機成分には、感光性モノマー、感光性オリゴマー、感光性ポリマーのうち少なくとも1種類から選ばれる反応性成分、および、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加え

ることも行われる。

【0028】本発明に用いる感光性ペーストに関しては、反応性成分の含有率が感光性有機成分中の10重量%以上であることが光に対する感度の点で好ましい。さらには、30重量%以上であることが好ましい。

【0029】反応性成分としては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、光不溶化型のものとして、

(1) 分子内に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマーを含有するもの

(2) 芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を含有するもの

(3) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの

等がある。また、光可溶型のものとしては、

(1) ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアゾ類を含有するもの

(2) キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等がある。

【0030】本発明において用いる反応性成分は、上記のすべてのものをを用いることができるものの、(1)が最も簡便な感光性ペーストである。

【0031】この場合用いる反応性モノマーとしては、炭素-炭素不飽和結合を持つ化合物で、その具体的な例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレ

ト、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレートおよび上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

【0032】本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。これら以外に、不飽和カルボン酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0033】一方、感光性オリゴマーや感光性ポリマーとしては、前述の反応性モノマーや、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環を有するメタクリレートモノマーもしくはアクリレートモノマー、具体的には、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1-ナフチル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、チオフェノール(メタ)アクリレート、ベンジルメルカプタン(メタ)アクリレート、また、これらの芳香環の水素原子のうち、1~5個を塩素または臭素原子に置換したモノマー、もしくは、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、 α -メチルスチレン、塩素化 α -メチルスチレン、臭素化 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレンのうち少なくとも1種類を重合して得られたオリゴマーやポリマーを用いることができる。

【0034】重合する際に、これらのモノマーの含有率が10重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上になるように、他の反応性のモノマーを共重合することができる。共重合するモノマーとしては、前述の炭素-炭素不飽和結合を持つ化合物を用いることができる。

【0035】また、不飽和カルボン酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、

フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0036】こうして得られた側鎖にカルボキシル基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価(AV)は50~180、さらには70~140の範囲が好ましい。酸価が50未満、もしくは、180を越えると現像許容幅が狭くなり、高精細なパターンが得られにくい。

【0037】以上示した、ポリマーもしくはオリゴマーに対して、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を付与することができる。好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【0038】このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0039】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジリエーテル、クロトン酸グリシジリエーテル、イソクロトン酸グリシジリエーテルなどがあげられる。

【0040】イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネート等がある。また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05~1モル当量付加させることが好ましい。

【0041】本発明において用いられる感光性ペースト中に、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸光剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えることも行われる。

【0042】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【0043】光重合開始剤としての具体的な例として、ベンゾフェノン、 α -ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,

2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジル-2-メトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(α -メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(α -ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、*N*-フェニルチオアクリドン、4,4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。光重合開始剤は、反応性成分にに対し、0.05~10重量%の範囲で添加され、より好ましくは、0.1~5重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0044】有機染料からなる紫外線吸光剤を添加することも有効である。紫外線吸収効果の高い吸光剤を添加することによって高アスペクト比、高精細、高解像度が得られる。紫外線吸光剤としては有機系染料からなるものが用いられ、中でも350~450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。具体的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系、ベンゾフェノン系、ジフェニルシアノアクリレート系、トリアジン系、*p*-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機系染料は吸光剤として添加した場合にも、焼成後の絶縁膜中に残存しないで

吸光剤による絶縁膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でもアゾ系およびベンゾフェノン系染料が好ましい。有機染料の添加量は0.05～5重量部が好ましい。0.05重量%以下では紫外線吸光剤の添加効果が減少し、5重量%を越えると焼成後の絶縁膜特性が低下するので好ましくない。より好ましくは0.15～1重量%である。有機顔料からなる紫外線吸光剤の添加方法の一例を上げると、有機顔料を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製し、次に該有機溶媒中にガラス粉末を混合後、乾燥することによってできる。この方法によってガラス粉末の個々の粉末表面に有機の膜をコートしたいわゆるカプセル状の粉末が作製できる。

【0045】増感剤は、高感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例としては、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルピニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオ-テトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオ-テトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明の感光性ペーストに添加する場合、その添加量は反応性成分に対して通常0.05～5重量%、より好ましくは0.1～2重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0046】重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-tert-ブチルカタコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤

を添加する場合、その添加量は、感光性ペースト中に、通常、0.001～1重量%である。

【0047】可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。

【0048】酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-tert-4-エチルフェノール、2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3,3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、添加量は、ペースト中に、通常、0.001～1重量%である。

【0049】本発明の感光性ペーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、プロモベンゼン、クロロベンゼン、ジプロモベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモ安息香酸、クロロ安息香酸などやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0050】感光性ペーストは、通常、無機微粒子、紫外線吸光剤、感光性ポリマー、感光性モノマー、光重合開始剤、ガラスフリットおよび溶媒等の各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラや混練機で均質に混合分散し作製する。ペーストの粘度は無機微粒子、増粘剤、有機溶媒、可塑剤および沈殿防止剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は2000～20万cps(センチ・ポイズ)である。例えばガラス基板への塗布をスクリーン印刷法以外にスピンコート法で行う場合は、2000～5000cpsが好ましい。スクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10～20μmを得るには、5万～20万cpsが好ましい。

【0051】次に、感光性ペーストを用いてパターン加工を行う一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0052】ガラス基板もしくはセラミックスの基板の上に、感光性ペーストを全面塗布、もしくは部分的に塗

布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、バーコーター、ロールコーター等公知の方法を用いることができる。塗布厚みは、塗布回数、スクリーンのメッシュ、ペーストの粘度を選ぶことによって調整できる。

【0053】ここでペーストをガラス基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うことができる。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリスー（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、γ（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどあるいは有機金属例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1～5%の濃度に希釈したものをを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後80～140℃で10～60分間乾燥する事によって表面処理ができる塗布した上から、フォトマスクを用いて、マスク露光する。用いるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。この際使用される活性光源は、たとえば、近紫外線、紫外線、電子線、X線などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である。露光条件は塗布厚みによって異なるが、5～100mW/cm²の出力の超高圧水銀灯を用いて1～30分間露光を行なう。

【0054】感光性ペーストを塗布した後に、その表面に酸素遮蔽膜を設けることによって、パターン形状を向上することができる。酸素遮蔽膜の一例としては、PVAの膜が挙げられる。PVA膜の形成方法は濃度が0.5～5重量%の水溶液をスピナーなどの方法で基板上に均一に塗布した後に70～90℃で10～60分間好ましいPVAの溶液濃度は、1～3重量%である。この範囲にあると感度が一層向上する。PVA塗布によって感度が向上するのは次の理由が推定される。すなわち反応性成分が光反応する際に、空気中の酸素があると光硬化の感度を妨害すると考えられるが、PVAの膜があると余分な酸素を遮断できるので露光時に感度が向上するので好ましい。PVA以外に水溶性で、透明なポリマー例えばセルロース系のメチルセルロースなども使用できる。

【0055】露光後、現像液を使用して現像を行なうが、この場合、浸漬法やスプレー法で行なう。現像液は、感光性ペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。感光性ペースト中にカルボキシル基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリとしては、公知のアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常、0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、パターン部を剥離させ、また露光部を腐食させるおそれがあり良くない。

【0056】次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や温度はペーストや基板の種類によって異なるが、通常は空気中もしくは窒素雰囲気中で焼成する。焼成温度は400～1000℃で行う。ガラス基板上にパターン加工する場合や無機微粒子として銀を用いた場合は、520～610℃の温度で10～60分間保持して焼成を行う。

【0057】また、以上の工程中に、乾燥、予備反応の目的で、50～300℃加熱工程を導入しても良い。

【0058】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定はされない。なお、実施例、比較例中の濃度(%)は重量%である。

【0059】実施例は、無機微粒子および感光性有機成分からなる感光性ペーストを作成した。作成手順は、まず、感光性有機成分の各成分を80℃に加熱しながら溶解し、その後、無機微粒子を添加し、混練機で混練することによって、ペーストを作成した。無機微粒子は予めゲル化防止剤をコーティングしておいた。

【0060】次に、30cm角のソーダガラス基板上に、スクリーン印刷法で3回塗布によって、100μmの塗布厚みになるように塗布を行った後、80℃で30分乾燥した。ただし、ペーストによってはゲル化して印刷が不可能になるものがあった。そこで、印刷できる状態にあるか否かを1日後、3日後、7日後に評価した。印刷が可能であった物については以下の方法によって露光、現像を行った。

【0061】次に、マスクを用いて露光を行った。マスクは、ピッチ220μm、線幅60μm、ストライプ状のパターン形成が可能になるように設計したクロムマスクである。露光は、50mW/cm²の出力の超高圧水

銀灯で紫外線露光を行った。

【0062】その後、モノエタノールアミンの1%水溶液に浸漬して、現像を行った。さらに、得られたガラス基板を120℃で1時間乾燥した後、580℃1時間で焼成を行った。

【0063】パターン加工性の評価は、パターン形状（線幅50μm×高さ80μm、ピッチ220μmがターゲット）を電子顕微鏡観察によって観察した。

【0064】本実施例の感光性ペーストの組成を示す。

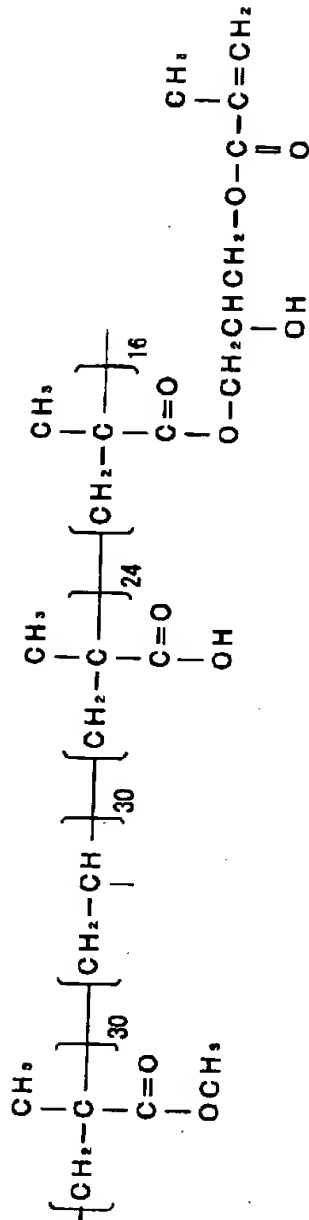
ガラス微粒子	: 下記参照	80.0重量部	10
感光性モノマー	: TMPTA	6.7重量部	
感光性ポリマー	: ポリマー1	13.3重量部	
光重合開始剤	: MTPMP	2.0重量部	
紫外線吸光剤	: スダン	0.1重量部	
増感剤	: DET	2.0重量部	
増感助剤	: EPA	1.0重量部	
可塑剤	: DBP	1.7重量部	
増粘剤	: SiO ₂	0.6重量部	
有機溶媒	: γ-BL	18.3重量部	
	BEEA	3.4重量部	20

【0065】表中の略称に関して、次に示す。

（ポリマー構造中の数字は、それぞれのモノマーの構成モル比を示す）

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート
ポリマー1：

【化1】



MTPMP : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-
 -モルホリノプロパン-1

スタン : アゾ系染料、 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$

DET : 2,4-ジエチルチオキサントン

EPA : p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

DBP : ジブチルフタレート

γ -BL : γ -ブチロラクトン

BEEA : 2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアセテート

ただし、ガラス微粒子の重量にはゲル化防止剤の重量を含む。ゲル化防止剤をコーティングした量はガラス粉末に対して0.01~0.5重量%であり、比較は表1中の実施例1から実施例6に示した。表1では、ベンゾトリアゾールについて示した。

【0066】また、表2では、コーティング量0.4重量%で、種々のトリアゾール構造を持つ有機化合物で比

較し、実施例7から実施例14に示した。

【0067】本実施例のガラス微粒子の組成は以下の通りである。

Bi_2O_3 : 37重量%

B_2O_3 : 14重量%

SiO_2 : 17重量%

ZnO : 16重量%

BaO : 8重量%

*Na₂O : 4重量%Al₂O₃ : 4重量%

* 【表1】

表 1

	ゲル化防止剤 (ベンゾトリアゾール) のコーティング量	1日後	3日後	7日後
実施例 1	0.01%	△	×	×
実施例 2	0.1%	○	△	×
実施例 3	0.2%	○	△	△
実施例 4	0.3%	○	○	△
実施例 5	0.4%	○	○	○
実施例 6	0.5%	○	○	○

○：良好なパターンが得られるペーストの状態であった。

△：印刷は可能であったが、現像不良のために良好なパターンが得られないペーストの状態であった。

×：ペーストが、既に印刷が不可能な状態であった。

【表2】

表 2

	アゾール化合物	1日後	3日後	7日後
実施例 7	ベンゾトリアゾール (1H-ベンゾトリアゾール)	○	○	○
実施例 8	イタゾール	○	×	×
実施例 9	ベンズイミダゾール	○	△	×
実施例 10	インドール	△	×	×
実施例 11	ナフトリアゾール	○	○	○
実施例 12	1,2,4-トリアゾール	○	△	×
実施例 13	1-メチルベンゾトリアゾール	○	○	○
実施例 14	カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾール	○	○	○
実施例 15	トリムトリアゾール	○	○	○
実施例 16	クロロ-1H-ベンゾトリアゾール	○	○	○

○：良好なパターンが得られるペーストの状態であった。

△：印刷は可能であったが、現像不良のために良好なパターンが得られないペーストの状態であった。

×：ペーストが、既に印刷が不可能な状態であった。

【0068】

【発明の効果】本発明のゲル化防止剤によって、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工が可能な感光性ペーストが安定に使用できるようになる。これによって、ディスプレイ、回路材料等の厚膜、高精度のパターン加工

が可能になり、精細性の向上、工程の簡略化が可能になる。

【0069】特に、簡便に高精度のプラズマディスプレイパネルの隔壁を形成することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H 0 5 K 1/09

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 5 K 1/09

技術表示箇所

D